Über
Tantalsäure und einige Alkalitantalate.

ANHANG:
Die Diffusion und ihre Anwendbarkeit zu Molekulargewichtsbestimmungen, insbesondere zu der des Kaliumtantalates.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der hohen
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

HERMANN SCHULZ
aus Großwusterwitz.

Göttingen 1925

Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei
von W. Fr. Kaestner

Referent: Professor Dr. Windaus.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 1924.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0259

Disposition.

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	7—10
B. Prüfung des Ausgangsmateriales auf Reinheit	10—13
C. Verhalten der Tantalpentoxydniederschläge	13—16
D. Über die Alkalitantalate	16—33
I. Literaturübersicht	16—18
II. Darstellung und Beschreibung der Alkalitantalate	18—24
III. Analyse und Analysenresultate	24—27
IV. Versuche zur Bestimmung der Größe des Tantalat-Anions in schwach alkalischer oder wässriger Lösung	27—33
E. Zusammenfassung	33—34
Anhang. Die Diffusion und ihre Anwendbarkeit zu Molekulargewichtsbestimmungen, insbesondere zu der des Kaliumtantalates	35—53

A. Einleitung und Problemstellung.

Die Chemie einer sehr großen Klasse von Verbindungen, die sich von amphoteren Hydroxyden ableiten, ist noch verhältnißmäßig wenig geklärt. Dies gilt z. B. für die Chemie des Siliciumdioxydhydrates und der natürlichen und künstlichen Silikate, ferner für die Hydroxyde des Bors, Aluminiums, Zinns, Antimons, Niobs, Tantals, Molybdäns, Wolframs, Chroms u. a. Die Oxydhydrate dieser Elemente haben überwiegend schwach sauren Charakter und bilden mit den Alkalihydroxyden wasserlösliche Salze, von denen die Lithium- und Natrium-Salze schwerer löslich sind als die Kaliumsalze und meist leichter in gut kristallisiertem Zustand erhalten werden können als diese. Die Erdalkali- und anderen Metallsalze sind unlöslich.

Die diesen Salzen entsprechenden freien Säuren pflegen in reinem Wasser so gut wie unlöslich zu sein. Setzt man sie aus den wäßrigen Lösungen ihrer Alkalisalze durch Versetzen mit irgend einer stärkeren Säure in Freiheit, so können sie kürzere oder längere Zeit, jedenfalls kolloid, in Lösung bleiben, schließlich aber scheiden sie sich als meist flockige, voluminöse, gallertartige Niederschläge ab, die zunächst die typischen Eigenschaften von sogenannten Gelen haben, wie sie in den grundlegenden Arbeiten von van Bemmelen, Zsigmondy, Mecklenburg u. a. beschrieben sind. Die Niederschläge zeigen die charakteristischen Ent- und Bewässerungskurven, die Erscheinung der Hysteresis. Gelöste Stoffe werden von ihnen mitunter weitgehend adsorbiert und lassen sich durch Auswaschen nur höchst unvollkommen entfernen. Ferner ändern sich die Eigen-

schaften der Niederschläge z. B. die Wiederauflösbarkeit mit der Zeit, d. h. sie „altern“.

Während nun das Verhalten dieser gallertartigen Abscheidungen der Gegenstand mancher Untersuchung gewesen ist, ist, wie schon angedeutet, über die wässrigen Lösungen, in denen sich die schwachen Säuren in Form ihrer Alkalisalze befinden können und über diese selbst nur sehr wenig oder Widersprechendes bekannt.

Man kann nun aus verschiedenen Gründen annehmen, daß die Reste der schwachen Säuren nicht monomolekular, sondern höhermolekular sind. Einer der Gründe für diese Annahme ist die Tatsache, daß verschiedene schwach saure Oxydhydrate zu bedeutend stärker sauren und sehr beständigen Komplexsäuren zusammenzutreten vermögen, z. B. $[Si(W_2O_7)_6]H_8$, $[Si(Mo_2O_7)_6]H_8$, $[Sn(Mo_2O_7)_6]H_8$, $[B(W_2O_7)_6]H_9$ u. a.

Diese Komplexsäuren werden „Heteropolysäuren“ genannt, da sich ihre Anionen von verschiedenen Metalloxyden ableiten. Über die Heteropolyverbindungen hinweg ist man schon ziemlich weit in das Gebiet der amphoteren Elemente eingedrungen. Die Gründe hierfür sind in der leichteren analytischen Zugänglichkeit und in der Wasserlöslichkeit der Heteropolysäuren und einiger ihrer Salze zu suchen. Man vergleiche hierzu die zusammenfassende und eingehende Darstellung dieses Gebietes von Rosenheim[1]). Im allgemeinen entstehen die Heteropoly-Anionen, wenn ihre Bestandteile in schwach saurer Lösung nebeneinander vorhanden sind. Die Heteropolyverbindungen sind meist recht hochmolekulare Verbindungen, deren Basizität durch Analyse z. B. der Guanidiniumsalze, ferner durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen verschieden verdünnter Lösungen und durch Neutralisationskurven (Spezifische Leitfähigkeit zu zugesetzter Alkalimenge oder Äquivalent-

1) Rosenheim „Heteropolysäuren“. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie. IV, 1. 2. Hälfte.

fähigkeit zu zugesetzter Alkalimenge) festgestellt werden konnte. Außerordentlich empfindlich sind die Heteropoly-Anionen gegen hydrolytische Einflüsse. Schwach komplexe Heteropoly-Anionen werden häufig schon durch Wasser hydrolytisch gespalten, und es bedarf des Zusatzes eines Überschusses der einen Komponenten oder einer Mineralsäure, um diese Spaltung zu verhindern. Von starken Laugen werden alle Heteropoly-Anionen zersetzt und in ihre Einzelbestandteile gespalten. Die freien Heteropolysäuren sind viel stärkere Säuren als ihre Einzelbestandteile. Sie und ihre in Wasser löslichen Salze zeichnen sich durch eine außerordentliche Kristallisationsfähigkeit aus. Die sehr weitgehende Analogie der Heteropolyverbindungen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, trotz stofflicher Verschiedenheit, war die Veranlassung, daß schon frühzeitig und vielfach versucht wurde, durch übereinstimmende Strukturbilder ihren molekularen Bau einheitlich zu erklären. Demzufolge geschieht jetzt die schematische Formulierung der Heteropolyverbindungen auf Grund der Wernerschen Koordinationstheorie. In Anlehnung an Werner lassen sich alle Heteropoly-Anionen einheitlich darstellen, das eine Metall bzw. Metalloid als Zentralatom, dem das andere Metall als Säureanhydrid irgendwie koordinativ zugeordnet ist. Eine große Menge dieser Heteropolyverbindungen ist beschrieben und eingehend untersucht.

Nur wenig weiß man von Isopoly-Anionen, d. h. von komplexen Anionen, die im Gegensatz zu den Heteropoly-Anionen nur ein einziges Metalloxyd enthalten. Die Lösungen der Alkalisalze der Isopolyverbindungen reagieren alkalisch, da die Salze in Wasser ziemlich stark hydrolytisch gespalten sind. In alkalischer Lösung erfolgt eine mehr oder weniger weitgehende Aufspaltung der Isopoly-Anionen. Man denke an die Bildung des Chromations aus dem Bichromation durch Zusatz von Hydroxylionen. Wie weit diese geht, weiß man noch nicht allgemein. Die He-

teropoly-Anionen werden, wie schon gesagt, unter denselben Bedingungen in ihre Einzelbestandteile gespalten. In saurer Lösung erfolgt wie bei den Heteropoly-Anionen eine Aggregation, die hier bis zur Niederschlagsbildung gehen kann, wobei sich dann saure Salze oder Gele der Isopolysäuren ausscheiden. Über diese Gele liegen, wie bereits oben erwähnt, umfangreiche Untersuchungen vor.

Am hiesigen Institut ist damit begonnen worden, die Verhältnisse beim Aluminium und Antimon zu untersuchen. Versuche darüber sind in Arbeit oder sind bereits veröffentlicht insbesondere das Antimon betreffend.

Das Ziel dieser Arbeit sollte sein, weiteres Tatsachenmaterial durch Untersuchung des Tantalsäureanhydrids und einiger Tantalate herbeizuschaffen und Methoden zu finden, die ein weiteres Eindringen in das Gebiet der amphoteren Oxydhydrate ermöglichen. Tantal wurde gewählt, einmal weil es mit Antimon in derselben Gruppe des periodischen Systems steht, dann weil es als noch verhältnismäßig wenig bearbeitetes Element mit großer Sicherheit neue Tatsachen erwarten ließ. Dieses gilt auch für das Niob, das ebenfalls jetzt in Arbeit genommen ist. Damit ist dann ein Vergleichsmaterial nahe beieinander stehender Elemente geschaffen.

B. Prüfung des Ausgangsmateriales auf Reinheit.

Ausgegangen wurde von reinem Tantalpentoxyd, bezogen von Merck, Darmstadt. Die Prüfung des Präparates auf Reinheit geschah nach den Angaben der Arbeiten von Weiß und Riedelbauch[1]), Weiß und Landecker[2]), Wedekind und Maaß[3]), Ruff und Schiller[4]), und Hauser und Lewite[5]), die

1) Ann. 355,61 (1907).
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 64,65 (1909).
3) „ „ angew. „ 23,2314 (1910).
4) „ „ anorg. „ 72,329 (1911).
5) „ „ angew. „ 25,100 (1912).

sich hauptsächlich mit der quantitativen Bestimmung der Erdsäuren und ihrer Trennung und Reindarstellung befassen.

Das Tantalpentoxyd wird nur von Flußsäure bzw. einem Gemisch von Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Durch Abrauchen der Flußsäure mit Schwefelsäure war es möglich, bei einiger Vorsicht, das Tantalpentoxyd in konz. Schwefelsäure klar gelöst zu erhalten. Wurde diese Lösung mit Wasser verdünnt, so schied sich das Tantal als irgend ein Oxydhydrat flockig und voluminös aus. Um die Fällung quantitativ zu machen, wurde noch etwas schweflige Säure hinzugesetzt. Die Tantalsäure wurde abfiltriert und das Filtrat auf alle Verunreinigungen außer Erdalkalien, Blei, Zinn, Niob und Titan, untersucht. Das Ergebnis war negativ. Es konnte nichts gefunden werden.

Auch auf einem anderen Wege wurde dasselbe Ergebnis festgestellt. Das Präparat wurde längere Zeit mit Bisulfat geschmolzen, und die Schmelze dann mit Wasser aufgenommen. Die Tantalsäure blieb flockig zurück. Der Sicherheit halber wurde die Lösung auch hier mit schwefliger Säure versetzt, um die Tantalsäure quantitativ zu fällen. Auch hier konnte in der Lösung außer Alkali nichts festgestellt werden.

Auch durch Schmelzen mit Kaliumkarbonat und noch leichter mit Kaliumhydroxyd läßt sich das Tantalpentoxyd aufschließen. Die wässrige Lösung der Schmelzen wurde weitgehend verdünnt, wobei sie vollkommen klar blieb, sofern man die Einwirkung der Luftkohlensäure möglichst ausschaltete. Diese fällt aus Tantalatlösungen Tantalsäure. Wesentlich ist die vollkommene Klarheit der Lösungen, die beweist, daß das gegebene Tantalpräparat frei ist von Erdalkalien und Blei, die bei den beiden oben angegebenen Untersuchungsmethoden mit dem Tantal zusammen als Sulfate hätten ausfallen können. Hierbei muß Kaliumkarbonat bzw. Kaliumhydroxyd

genommen werden, da Natrium- und auch Lithiumtantalat bei Anwesenheit von Hydroxylionen unlöslich sind. Die oben erhaltenen Tantalsäureniederschläge können an Verunreinigungen noch enthalten Metazinnsäure, Titansäure und Niobsäure. Eventuell vorhandene Metazinnsäure läßt sich durch Behandeln mit heißem, gelben Schwefelammonium ausziehen. Der Versuch ergab die Abwesenheit von Zinn. Zur Prüfung auf Titan wurde der Niederschlag im Platintiegel verascht und mit Soda und etwas Natronsalpeter geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser aufgenommen; Tantal und etwa vorhandenes Niob bleibt dabei ungelöst. Auf Titan ist in der Lösung zu prüfen. Letzteres konnte bei dem gegebenen Präparat nicht nachgewiesen werden. Zur Prüfung auf Niob wurde die flußsaure Lösung des Tantalpräparates wie oben in eine schwefelsaure Lösung überführt und nach Verdünnen mit Wasser, wobei der größte Teil ausfiel, mit Salzsäure und Zink reduziert. Eine Blaufärbung herrührend von niederen Niobverbindungen konnte niemals beobachtet werden. Sie trat jedoch jedesmal deutlich ein, sobald etwas Niobpentoxyd der zu untersuchenden Probe beigefügt wurde. Das gegebene Präparat ist also auch niobfrei. Bei Versuchen mit reinem Niobpentoxyd wurde beobachtet, daß es wesentlich ist, die Flußsäure vollkommen zu entfernen, da sonst nur schmutzig gelbe und grüne Farbtöne auftreten.

Die von Weiß und Riedelbauch angegebene mikrochemische Methode zum Nachweis von Tantal und Niob führte zu keinem sicheren Ergebnis. Wird eine flußsaure Lösung der zu untersuchenden Säure mit Pottasche neutralisiert und eingedunstet, so sollen überaus charakteristische Doppolfluorid-Kristalle entstehen, spießförmige Kristalle des Kaliumtantalfluorids und Tafeln des Kalium-niob-oxyfluorids. Es wurden gewöhnlich nur sehr schlecht ausgebildete Kristalle oder amorphe Massen erhalten ganz gleich, ob von reinem Tantalpentoxyd oder mit Niobpentoxyd

versetzten Proben ausgegangen wurde. Deutlich waren in einigen Fällen nur die spießförmigen Tantalkristalle. Diese konnten auch beobachtet werden, wenn reines Niobpentoxyd mit ganz wenig Tantalpentoxyd vermischt wurde.

C. Verhalten der Tantalpentoxyd-Hydrat-Niederschläge.

Um zu untersuchen, ob sich die amorphen Tantalpentoxyd-Hydrat-Niederschläge wie Gele verhalten, wurden von ihnen Ent- und Bewässerungskurven nach van Bemmelen aufgenommen.

Bei der Herstellung der Gele für diese Versuche ergaben sich einige bemerkenswerte Tatsachen. Es sollten, um den Einfluß der Temperatur auf die erhaltenen Produkte zu zeigen, zwei Niederschläge, der eine bei 0°, der andere bei 100°, bei sonst ganz gleicher Darstellungsweise bereitet werden. Zuerst wurde ausgegangen von einer schwefelsauren Lösung von Tantalpentoxyd, hergestellt, wie oben bereits beschrieben, durch Lösen des Präparates in Flußsäure und darauf folgendes Abrauchen mit Schwefelsäure. Wurde diese Lösung stark verdünnt und dann tropfenweise mit Ammoniak bei 0° neutralisiert, so fiel ein Tantalsäurehydrat in einer derartig feinen Verteilung aus, daß es selbst mit Membranfilter nicht abfiltriert werden konnte. Als weiteres Ausgangsmaterial diente das später eingehend beschriebene Natriumtantalat II. Um einen Elektrolyteinschluß bei der Fällung eines Tantalsäurehydrates möglichst zu verhindern, wurde nur mit stark verdünnten Lösungen gearbeitet. Säurezusatz ergab in 0,2 bezw. 0,5%igen Lösungen bei 0° keinen Niederschlag. Dasselbe Ergebnis wurde bei 0° auch bei 1%igen Lösungen beobachtet, wenn in einem Zuge ein Überschuß an Säure hinzugefügt wurde. Es wurden nur mehr oder weniger stark opaleszierende Lösungen erhalten,

die auch bei längerem Stehen bei 0° nicht ausflockten. Die Stärke der Opaleszenz war um so geringer, je verdünnter die Lösung und je größer der Säureüberschuß war. Wurden diese Lösungen jedoch erwärmt, so trat schon bald ein starker Niederschlag von Tantalsäurehydrat auf. Ein filtrierbarer Niederschlag wurde bei 0° nur erhalten, wenn zu einer 1%igen Natriumtantalatlösung nur die theoretisch errechnete Menge einer verdünnten, ungefähr einfach normalen Säure langsam hinzugesetzt wurde. Bei 100° entstand auf die selbe Weise ohne jede Schwierigkeit ein sich schnell absetzender Niederschlag. Für die Darstellung der zu untersuchenden Niederschläge wurde ungefähr einfach normale Salpetersäure verwandt. Die Niederschläge wurden mittels Membranfilter abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und dann möglichst trocken gesaugt. Im Vakuumexsikkator wurden sie dann bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure getrocknet.

Die Aufnahme des Druckkonzentrationsdiagrammes geschah mit Hilfe des von Bachmann[1]) beschriebenen „Vakuumapparates“ und der von ihm (loc. cit.) angegebenen Arbeitsmethode bei einer konstanten Temperatur von 15°. Herr Prof. Zsigmondy hatte freundlicherweise den temperaturkonstanten Raum seines Institutes zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch hier an dieser Stelle gedankt sei. Eine Veränderung des Aussehens der Präparate konnte weder bei der Be- noch Entwässerung beobachtet werden. Sie blieben ständig kreidig weiß und undurchscheinend.

Die Versuchsergebnisse sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt. In den ersten beiden Spalten ist die Dichte der verwendeten Schwefelsäure und deren Dampfdruck nach Regnault in Millimeter Quecksilber angegeben. In den nächsten Spalten folgen dann für die beiden unter-

---

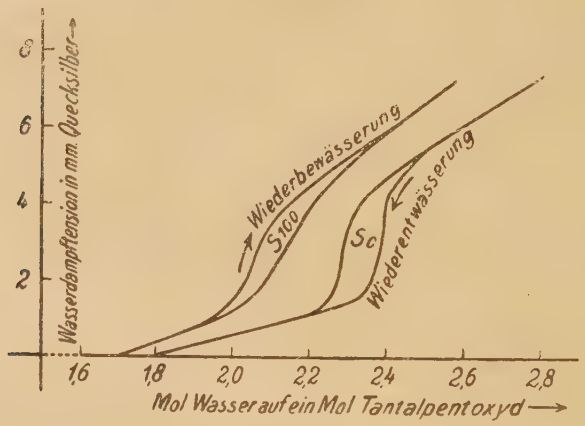
1) Methoden der Kolloidforschung. W. Bachmann. Göttingen: Methoden der Erforschung der feineren Struktur von Gelen und Gallerten.

Tabelle I.

Dichte der Schwefelsäure	Dampfdruck mm Hg.	S_0 Oxydhydrat gr	S_0 Wasser gr	Mole H_2O auf 1 Mol Ta_2O_5	S_{100} Oxydhydrat gr	S_{100} Wasser gr	Mole H_2O auf 1 Mol Ta_2O_5
reines H_2O	12,7	1,4563	0,4533	11,09	0,6536	0,1708	8,68
1,185	10,55	1,1732	0,1702	4,16	0,5750	0,0922	4,68
1,214	9,75	1,1542	0,1512	3,70	0,5548	0,0720	3,66
1,260	8,77	1,1323	0,1293	3,16	0,5414	0,0586	2,98
1,295	7,95	1,1218	0,1188	2,91	0,5366	0,0538	2,73
1,310	7,3	1,1166	0,1136	2,78	0,5335	0,0507	2,58
1,330	6,55	1,1130	0,1100	2,69	0,5315	0,0487	2,47
1,356	6,05	1,1085	0,1055	2,58	0,5306	0,0478	2,43
1,389	4,7	1,1026	0,0996	2,44	0,5275	0,0447	2,27
1,419	4,2	1,1012	0,0982	2,40	0,5261	0,0433	2,22
1,469	2,9	1,1007	0,0977	2,39	0,5249	0,0421	2,14
1,558	1,65	1,0987	0,0957	2,34	0,5234	0,0406	2,06
konz. H_2SO_4	0,00	1,0766	0,0736	1,80	0,5163	0,0335	1,70
1,558	1,65	1,0958	0,0928	2,27	0,5222	0,0398	2,02
1,469	2,9	1,0970	0,0940	2,30	0,5236	0,0408	2,07
1,419	4,2	1,0991	0,0961	2,35	0,5255	0,0427	2,17
1,389	4,7	1,1015	0,0985	2,41	0,5269	0,0441	2,24
1,356	6,05	1,1089	0,1059	2,59	0,5302	0,0474	2,41
1,330	6,55	1,1117	0,1087	2,66	0,5316	0,0488	2,48
1,295	7,95	1,1220	0,1190	2,91	0,5369	0,0541	2,75
1,260	8,77	1,1317	0,1287	3,15	0,5414	0,0586	2,98
1,214	9,75	1,1547	0,1517	3,71	0,5542	0,0714	3,63

suchten Oxydhydrate das Gesamtgewicht, das Gewicht des Wassers allein und schließlich die Anzahl der Mole Wasser berechnet auf ein Mol Tantalpentoxyd. Die angewandte Menge des bei 0° erhaltenen Tantalsäureniederschlages (S_0) enthielt 1,0030 gr. Tantalpentoxyd, die des

bei 100° erhaltenen (S_{100}) 0,4828 gr. Diese Zahlen wurden nach Beendigung der Wiederbewässerung durch eine besondere Wasserbestimmung erhalten, woraus dann alle übrigen Wassergehalte berechnet worden sind. Der wesentliche Teil des Druckkonzentrationsdiagrammes ist schließlich noch graphisch dargestellt (Fig. 1.).



Figur 1.

Die beiden Kurven zeigen die für Gele charakteristische Hysteresisschleife. Es liegen also volumbeständige Gele mit verfestigten Wänden vor. Wie beim Antimon u. a. m. liegt der Hysteresiszyklus des bei höherer Temperatur dargestellten Geles in Gebieten niedrigeren Wassergehaltes als der des bei tieferer Temperatur dargestellten Geles. S_{100} setzt sich also aus gröberen Teilchen zusammen und hat demnach ein weitporigeres Hohlraumsystem als S_0.

D. Über die Alkalitantalate.

I. Literaturübersicht.

In der Chemie des Tantals herrschten von der Entdeckung des Tantals an bis in die neueste Zeit sehr große

Unklarheiten. Es waren nur mit größten Schwierigkeiten reine Tantalpräparate zu bekommen. Sie enthielten alle mehr oder weniger Niob, das mit dem Tantal stets vergesellschaftet vorkommt, und andere Erdsäuren. Man glaubte noch weitere Elemente vor sich zu haben, sprach von einem Ilmenium und Pelopium. Daher mögen viele Unstimmigkeiten und Widersprüche herrühren. Dazu kommen die Schwierigkeiten, die sich aus dem rein chemischem Verhalten der Tantalsäure und ihrer Salze ergeben.

Unsere gesamte Kenntnis der Tantalsäure und der tantalsauren Salze fußt heute noch fast ganz und gar auf den Arbeiten von Rose[1]), Marignac[2]) und Joly[3]). Hauptsächlich zusammenfassenden Inhalts sind die Arbeiten von Rammelsberg[4]) und Hermann[5]). In neuerer Zeit beschreiben Clarence W. Balke und Edgar F. Smith[6]) ein Rubidium- und zwei Cäsiumtantalate. In der bereits oben erwähnten Arbeit von Wedekind und Maaß[7]) gehen diese näher auf die Zusammensetzung und Konstitution eines Natriumsalzes ein, worauf später noch zurückzukommen ist.

Rose hat eine Unzahl Salze, insbesondere Alkalisalze der Tantalsäure beschrieben. Das Verhältnis $Me_2^IO : Ta_2O_5$ schwankt von 5:1 bis 1:3. „Viele dieser Substanzen sind aber wahrscheinlich als Mischungen zu betrachten[8]).“ Schon die anderen oben genannten älteren Autoren haben versucht das von Rose gegebene Material kritisch zu

---

1) Pogg. Ann. 100, 551 (1857).
„ „ 101, 11 (1857).
„ „ 102, 55 (1857).
2) Ann. chim. phys. 4 9, 249 (1866).
3) An. sc. Ec. Norm. 2 VI, 125 (1877).
4) Pogg. Ann. 136, 177 u. 325 (1869).
5) J. pr. 133, 66 (1872).
6) Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 1637 (1909).
7) Zeitschr. f. angew. Ch. 23, 2314 (1910).
8) Abegg, Handbuch der anorg. Chem. III 3. S. 860 (1907).

sichten. Bestimmte Verbindungen sollen nach Marignac nur sein die sogen. Metatantalate ($Me_2^I O : Ta_2 O_5 = 1:1$) und die sogenannten Hexatantalate ($Me_2^I O : Ta_2 O_5 = 4:3$). „Sichere Argumente, um die eigentlichen Verbindungen von den Verbindungen von den Mischungen zu unterscheiden liegen bis heute nicht vor, noch können irgend welche bekannte Tantalate auf bestimmte Tantalsäuren zurückgeführt werden[1]).“

Sämtliche Alkalisalze entstehen durch Schmelzen des Tantalpentoxydes mit Alkalihydroxyd oder Alkalikarbonat oder durch thermische Zersetzung der durch die Schmelze gewonnenen Salze und Ausziehen der Zersetzungsprodukte mit Wasser.

Die Schwermetallsalze werden erhalten durch Zusatz von Schwermetallion als unlösliche, amorphe Niederschläge.

Löslich sind nur die sogen. Alkalihexatantalate, deren wässrige Lösungen infolge Hydrolyse stark alkalisch reagieren. Aber schon Kohlensäure fällt Tantalsäuregele oder saure Tantalate; ebenso natürlich auch die stärkeren Säuren, bei denen jedoch bei geeigneten Konzentrationen, insbesondere bei den starken Mineralsäuren eine jedenfalls kolloide Wiederauflösung des zuerst gefällten Tantalniederschlages erfolgen oder aber eine Fällung gleich verhindert werden kann. Ein besonderes Verhalten zeigen noch einige schwache Säuren, die keinen Niederschlag erzeugen. Deren abweichendes Verhalten soll auf die Bildung von komplexen löslichen Verbindungen zurückgeführt werden.

II. Darstellung und Beschreibung der Alkalitantalate.

Das gegebene Tantalpentoxyd löste sich nicht in Laugen. Der einfachste Weg, möglicherweise tantalathaltige Lösungen zu erhalten, war damit hinfällig.

Auch durch Lösen des Tantalpentoxydes in Fluß-

1) Abegg, Handbuch der anorg. Chem. III 3. S. 860. (1907)

säure oder Aufschluß mit Kaliumbisulfat waren keine reaktionsfähigeren Tantalsäurehydrate zu erhalten, die sich in Laugen lösen.

Es bleibt also nur der bereits von Rose beschrittene Weg übrig, das Tantalpentoxyd mit überschüssigem Alkalihydroxyd oder Alkalikarbonat aufzuschließen. Wie bereits in der Einleitung gezeigt, werden die Polyanionen durch die Anwesenheit von Hydroxylionen mehr oder weniger aufgespalten. Und so sind bei dieser Methode am ehesten wenig aggregierte, wasserlösliche und gut kristallisierende Alkalitantalate zu erwarten.

Zur Gewinnung eines Kaliumtantalates hat Marignac nach Rose 1 Teil Tantalpentoxyd mit etwa 2—3 Teilen Kaliumhydroxyd geschmolzen.

Demnach wurden 3,8 gr. Tantalpentoxyd und 11,4 gr. Kaliumhydroxyd angewandt, was einem Molekularverhältnis von Tantalpentoxyd zu Kaliumhydroxyd entspricht wie 1 zu 23,6. Das Kaliumhydroxyd wurde im Silbertiegel auf kleiner Flamme vollkommen klar geschmolzen und dann die abgewogene Menge Tantalpentoxyd langsam hinzugefügt. Die Schmelze blieb bis fast zum Schluß klar, wurde jedoch immer dunkler, da die Schmelze den Tiegel etwas angreift. Gegen Ende der Reaktion wurden kleine Kristallflitter in großer Menge sichtbar, deren Herkunft unaufgeklärt geblieben ist; wahrscheinlich waren es irgend welche Silberverbindungen.

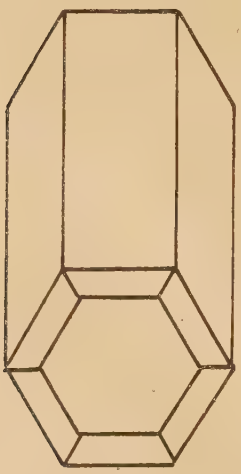
Die Schmelze wurde ohne jede besondere Vorsichtsmaßregel, Vermeiden der Wärmeentwicklung oder dergl., in etwa 50 ccm. Wasser gelöst. In einem hohen Zylinder wurde die Lösung geklärt, um sie durch Dekantieren oder etwa noch notwendigem Filtrieren vollkommen vom Silberschlamm zu trennen.

Die Darstellung hatte zuerst Schwierigkeiten verursacht, da anfangs mit zu wenig Wasser gelöst wurde, sodaß sich die Lauge nicht mehr filtrieren ließ. Sie war auch nicht durch Absitzenlassen gut zu reinigen, da sich

währenddessen schon ein großer Teil der Kaliumtantalatkristalle mit dem Silberschlamm zusammen abschied, wovon sie nicht ohne große Verluste zu trennen waren.

Die klare Lösung wurde dann durch Kochen auf 25 ccm. eingeengt. Tantalsäure fiel dabei nicht aus. In dieser eingeengten Lösung entstanden nach kurzem Stehen gut ausgebildete bis 1 cm. große Kaliumtantalatkristalle. Gewöhnlich wurden die Kristallisierschalen im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt, was aber nicht unbedingt nötig war. Die Lösung kristallisierte auch beim Stehen an der Luft, obwohl die stark alkalische Mutterlauge hygroskopisch ist. Die Kohlensäure der Luft kann jedoch stören.

Durch Zentrifugieren wurden die Kristalle von der Mutterlauge getrennt und erst mit verdünntem Alkohol, da sich die stark alkalische Mutterlauge nicht mit hochprozentigem Alkohol mischte, dann wiederholt mit reinem Alkohol gewaschen. Die Waschflüssigkeit wurde jedesmal abgeschleudert. Die Löslichkeit des Kaliumtantalates in Alkohol ist nur sehr gering.



Figur 2.

Die Ausbeute schwankte sehr zwischen 10 und 60 Prozent.

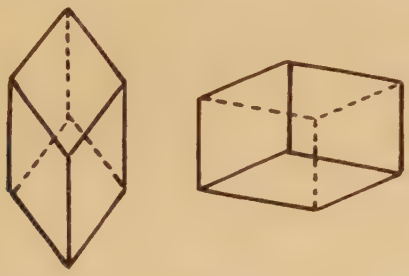
Es handelt sich bei diesen Kaliumtantalatkristallen um sechsseitige Prismen mit gerader Grundfläche, wobei die Kanten an den Grundflächen durch mehr oder weniger gut ausgebildete Flächen abgestumpft sind, wie nebenstehende schematische Skizze zeigt.

In der Erwartung vielleicht durch Anwenden von mehr oder weniger Kaliumhydroxyd noch andere Kaliumtantalate zu erhalten, wurden eine Reihe von Versuchen nach dieser Richtung hin ausgeführt.

Es wurden jedoch stets dieselben Kristalle erhalten. Die oben ausführlich beschriebene Methode hat sich für die Darstellung als am besten geeignet erwiesen.

Das erhaltene Kaliumtantalat löst sich leicht in Wasser, wobei es stark hydrolytisch gespalten wird. Die Lösung zeigt die oben erwähnten Eigenschaften, wobei zu erwähnen ist, daß verdünnte, etwa n/10 Lösungen beim Kochen klar bleiben.

Wurde die Lösung der Schmelze noch wesentlich weiter eingeengt, so schieden sich Kristalle aus, die zum mindesten andere Hydrate des oben beschriebenen Tantalates sind. Es wurden kleine Rhomboeder (Fig. 3.) und größere, flache sechsseitige Scheiben (Fig. 4.) beobachtet.



Figur 3.

Figur 4.

Die beiden Formen traten für sich auf oder gleichzeitig nebeneinander. Die Sechsecke waren teilweise schlecht ausgebildet und zeigten rundliche Konturen (Fig. 4.). Sie erweckten den Anschein, als ob sie zerfließen wollten. Die Kristallformen sind nur mikroskopisch zu erkennen.

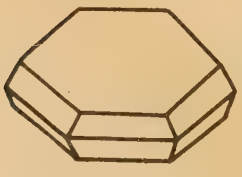
Beide Formen konnten nicht von der Mutterlauge getrennt werden. Sowie versucht wurde, sie mit Alkohol oder wenig Wasser zu waschen, wandelten sie sich in das oben beschriebene Salz um, was auch bei längerem Stehen in der Mutterlauge von selbst geschah.

Wurde unter dem Mikroskop zu den eben beschriebenen Kristallen in einigen Tropfen ihrer Mutterlauge ein Tropfen Alkohol oder Wasser hinzugesetzt, so lösten sich beide Formen auf, wobei die Sechsecke zuerst ihre scharfen Konturen verloren, und in dem Maße, wie diese Kristalle verschwanden, bildeten sich die prismenförmigen Kristalle, die beständig sind. Bei Zusatz von etwas mehr Wasser erfolgte erst die Umwandlung in die Prismen, dann die Auflösung dieser Kristalle, was einwandfrei beobachtet werden konnte.

Rose und nach ihm die anderen oben angeführten Autoren haben ein lösliches Natriumtantalat durch Schmelzen des Tantalpentoxydes mit Natriumhydroxyd erhalten.

Dieser Weg wurde bei dieser Arbeit nicht beschritten. Es wurde gelegentlich beobachtet, daß Lösungen des oben beschriebenen Kaliumtantalates in Wasser wie auch in Kalilauge durch Zusatz von Natronlauge kristalline Niederschläge ergaben. Je nach den Versuchsbedingungen wurden verschiedene Kristallformen erhalten. Nach langem Probieren gelang es, zwei Methoden zu finden zur Darstellung zweier verschiedener Natriumtantalate, die sich, wie unten gezeigt wird, nur durch ihren Kristallwassergehalt unterscheiden.

Die eine Form ist schon von Rose beobachtet und von Marignac genau beschrieben worden. Letzterer hat sie nach derselben Methode wie Rose erhalten. Es ist ein sehr kristallwasserhaltiges Salz, das mikroskopisch kleine sechsseitige Plättchen mit geschärften Rändern bildet (Fig. 5.).



Figur 5.

Zur Darstellung wurden wie beim Kaliumhydroxyd 8,1 gr. Tantalpentoxyd mit 24,3 gr. Kaliumhydroxyd geschmolzen. Die Schmelze wurde in 500 ccm. Wasser gelöst, vom Silberschlamm gereinigt und bei Zimmertemperatur mit 50 ccm. 12n Natronlauge gefällt. Das Waschen erfolgte wie beim Kaliumsalz.

Die Ausbeuten schwankten zwischen 35 und 75 Prozent. Das Salz löst sich klar in viel Wasser, leichter in der Wärme, und verhält sich im allgemeinen wie das Kaliumsalz. Aus seiner wäßrigen Lösung wird es durch Zusatz von Natronlauge kristallin gefällt. Es sind meistens dieselben Sechsecke, wie schon von Rose beobachtet.

Die andere rein erhaltene Form des Natriumsalzes ist wesentlich ärmer an Kristallwasser. Sie bildet mikroskopische Nadeln und ist bis heute noch unbeschrieben.

Als beste Darstellungsmethode hatte sich folgende erwiesen. 320 ccm. Kaliumtantalatlösung (0,02 gr. im ccm.) wurden siedend mit 200 ccm. siedender 4n Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wurde wie oben mit Alkohol gewaschen. Die Fällung ist fast quantitativ. Die Ausbeute nach dem Waschen betrug etwa 85 Prozent.

Das Salz ist etwas schwerer löslich als die bereits bekannte Form. Mit Hilfe des Mikroskopes konnte beobachtet werden, daß sich in einem Präparat, das beide Formen enthielt, auf Wasserzusatz erst die Sechsecke, dann die Nadeln lösen. Sonst verhalten sich beide Formen gleich.

Außerdem sind noch eine Reihe anderer Kristallformen beobachtet worden, doch mißlang deren Reindarstellung und Isolierung.

Auch durch Zusatz von Lithiumhydroxydlösung zu einer Kaliumtantalatlösung entsteht ein kristalliner Niederschlag, der dieselbe Mannigfaltigkeit zeigt, wie die auf gleiche Weise gewonnenen Natriumtantalatniederschläge.

Von den vielen beobachteten Formen wurde eine in folgender Weise isoliert. 100 ccm. n/20 Kaliumtantalat-

lösung wurden bei Zimmertemperatur mit 20 ccm. konzentrierter Lithiumhydroxydlösung, die mit 200 ccm. Wasser verdünnt waren, gefällt. Der Niederschlag wurde am nächsten Tage abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug rd. 80 Prozent.

Das Salz zeigt dieselbe Kristallform wie das zuerst beschriebene kristallwasserreichere Natriumtantalat, nämlich die sechseckigen Plättchen mit zugeschärften Kanten. Es hat die analoge Zusammensetzung und denselben Kristallwassergehalt.

Es ist ziemlich schwer löslich, unterscheidet sich aber sonst nicht von den übrigen untersuchten Tantalaten.

Wie die nähere Untersuchung gezeigt hat, sind alle genannten Tantalate analog zusammengesetzt. Die Analyse kann daher für alle nach derselben Methode erfolgen.

III. Analyse und Analysenresultate.

Etwa 0,5 gr. Substanz wurden in 200—300 ccm. Wasser gelöst, gegebenenfalls unter Erwärmen.

Die vollkommen klare Lösung wurde zum Sieden erhitzt, mit nicht allzuviel schwefliger Säure versetzt und kurze Zeit weiter gekocht, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hatte. Dieser wurde mittels Membranfilter abfiltriert, gut ausgewaschen, in einen Platintiegel überführt, geglüht und als Tantalpentoxyd gewogen. Erwähnenswert ist die vorzügliche Brauchbarkeit der Membranfilter bei diesen Analysen.

Das Filtrat enthielt nur Alkali und schweflige Säure, sodaß die Bestimmung des Alkalis einfach durch Eindampfen und Überführen in das Sulfat erfolgte.

Das Kristallwasser wurde nicht direkt bestimmt. Die Salze zersetzen sich schon beim trockenen Erhitzen bei Temperaturen weit unter 100 Grad, wobei freies Alkali abgespalten wird, was sehr leicht Wasser und besonders Kohlensäure anzieht. Es können also keine genauen Werte erhalten werden. Schon Marignac verwirft eine direkte

Wasserbestimmung. Sie erübrigt sich hier wohl auch, wenn man die gute Übereinstimmung der gefundenen Alkali- und Tantalatwerte betrachtet.

In folgender Tabelle II sind die gefundenen Daten und die theoretischen Werte, berechnet aus den auf Grund der Analysenwerte aufgestellten Formeln, zusammgestellt.

Tabelle II.

Substanzmenge gr	Gefunden: Ta_2O_5 gr	Gefunden: $Me^I_2SO_4$ gr	Prozentuale Zusammensetzung Ta_2O_5 %	Me^I_2O %	H_2O %	$Ta_2O_5 : Me^I_2O : H_2O$
Kaliumtantalat (Prismen). 7 K_2O. 5 Ta_2O_5. 24 H_2O.						
	berechnet:		66,9	20,0	13,1	1 : 1,400 : 4,800
0,3424	0,2262	0,1265	66,1	20,0	13,9	1 : 1,419 : 5,158
0,2770	0,1831	0,0981	66,1	19,1	14,8	1 : 1,355 : 5,493
0,5787	0,3849	0,2069	66,5	19,3	14,2	1 : 1,361 : 5,238
0,4566	0,3047	0,1641	66,7	19,4	13,9	1 : 1,365 : 5,112
0,5974	0,3996	0,2162	66,9	19,6	13,5	1 : 1,375 : 4,950
0,5648	0,3794	0,2103	67,3	20,1	12,7	1 : 1,403 : 4,635
Natriumtantalat I (Nadeln). 7 Na_2O. 5 Ta_2O_5. 22 H_2O.						
	berechnet:		72,7	14,3	13,0	1 : 1,400 : 4,400
0,4688	0,3406	0,1548	72,7	14,4	12,9	1 : 1,412 : 4,353
0,5831	0,4244	0,1923	72,8	14,4	12,8	1 : 1,410 : 4,313
0,5248	0,3822	0,1725	72,8	14,3	12,9	1 : 1,401 : 4,347
0,5548	0,4038	0,1802	72,8	14,2	13,0	1 : 1,391 : 4,380
Natriumtantalat II (Sechsecke). 7 Na_2O. 5 Ta_2O_5. 40 H_2O.						
	berechnet:		65,7	12,9	21,4	1 : 1,400 : 8,000
0,6953	0,4562	0,2062	65,6	12,9	21,5	1 : 1,402 : 8,039
0,7026	0,4631	0,2084	65,9	12,9	21,2	1 : 1,395 : 7,891
Lithiumtantalat (Sechsecke). 7 Li_2O. 5 Ta_2O_5. 40 H_2O.						
	berechnet:		70,4	6,7	22,9	1 : 1,400 : 8,000
0,4811	0,3389	0,1173	70,5	6,6	22,9	1 : 1,385 : 7,968
0,3669	0,2581	0,0905	70,3	6,7	23,0	1 : 1,409 : 8,024

Den Analysenangaben von Rose, Marignac und Hermann zufolge ist das beschriebene Kaliumtantalat bereits diesen Forschern bekannt gewesen, wenn auch die von Marignac festgestellte Kristallform nicht beobachtet werden konnte.

Das kristallwasserreichere Natriumtantalat II dagegen ist schon von Rose und genauer von Marignac als sechsseitige Plättchen mit zugeschärften Kanten beschrieben worden.

Die anderen beiden Salze, das Natriumtantalat I (Nadeln) und das Lithiumtantalat waren bis heute unbekannt.

Die beiden bekannten Tantalate sind bisher stets in der von Marignac angegebenen Formulierung geschrieben worden, nämlich als Hexatantalate, $4\,Me^{I}_{2}O\,.\,3\,Ta_2O_5$,was einem Verhältnis $Ta_2O_5 : Me^{I}_{2}O$ wie 1 : 1,333 entspricht.

Bei den in der Literatur angegebenen Analysenresultaten schwankt dieses Verhältnis von 1 : 1,273 bis 1 : 1,356, was vielleicht die alte Formulierung rechtfertigen könnte.

Anders liegt die Sache aber bei den für das Kaliumsalz angegebenen Analysen, bei denen das genannte Verhältnis im Durchschnitt 1 : 1,39 beträgt.

Es ist bei Berechnung dieser Zahlen beachtet worden, daß Rose ein nicht ganz niobfreies Präparat gehabt hat, was schon Marignac berücksichtigt. Sonst würden die Verhältniszahlen noch etwas größer.

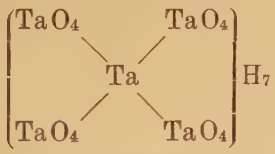
Sehr viel Wert darf auf die alten Analysenresultate überhaupt nicht gelegt werden, da die Autoren selbst schon Differenzen der gefundenen zu den berechneten Werten bis ein Prozent angeben.

In neuester Zeit ist von Wedekind und Maaß [1]) versucht worden, die alte Formulierung zu stützen. Die einzige angegebene Analyse eines Natriumtantalates mit einem Verhältnis $Ta_2O_5 : Na_2O = 1 : 1{,}320$ dürfte dafür sprechen. Doch ob für die höchst komplizierten Strukturformeln Beweise vorliegen, erscheint zum mindesten zwei-

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 23, 2314 (1910).

felhaft. Die Verfasser haben versucht eine stufenweise Entwässerung durchzuführen, und behaupten demzufolge, daß ein Teil des Wassers komplex gebunden ist. Ist aber eine stufenweise Entwässerung auch bei Vermeidung aller Fehlerquellen einwandfrei, wenn sich das Salz schon bei Temperaturen weit unter 100° zersetzt in freies Alkali und in ein anderes Salz?

Die in der Tabelle aufgeführten Analysen zeigen sämtlich, daß die alte Formulierung nicht stimmen kann. Sie weisen im Gegenteil auf ein im ersten Augenblick komplizierter erscheinendes Verhältnis $Ta_2O_5 : Me^I_2O$ = 1 : 1,400 oder 5 : 7 hin. Die Bruttoformel $Me^I_{14}Ta_{10}O_{?}$ ist jedoch durch 2 teilbar und ergibt dann $Me^I_7Ta_5O_{16}$. In Anlehnung an die bei den Heteropolysäuren und deren Salzen übliche schematische Formulierung könnte man sich nach den Analysenresultaten die Alkalitantalate von einer Isopolysäure abgeleitet denken, die sich durch folgendes Formelbild schematisch wiedergeben läßt:



Im Einklang hiermit steht, daß im periodischen System in der ganzen Vertikalreihe des Tantals abgesehen von den Heteropolyverbindungen die Koordinationszahl 4 vorherrscht.

In diesem Zusammenhange ist nun von allergrößtem Interesse, Anhaltspunkte dafür zu erhalten, in welchem Zustande bezw. in welcher Molekulargröße sich in den Alkalitantalat-Lösungen das Tantalat-Anion befindet.

IV. Versuche zur Bestimmung der Größe des Tantalat-Anions in schwach alkalischer oder wässriger Lösung.

Zur Bestimmung der Molekulargröße der Tantalate und auch aller anderen Salze hochmolekularer schwacher

Säuren sind die üblichen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden wie Bestimmung durch Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung, kaum brauchbar. Die Säuren sind einmal sehr hoch basisch. Die Salze dissoziieren also stufenweise, und über die zahlenmäßige Größe dieser Dissoziation läßt sich nichts genaues aussagen.

Dazu kommt, daß die Salze in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten sind, was die Verhältnisse in der Lösung noch unübersichtlicher macht. Nach der Indikatorenmethode von Sörensen[1]) ist in einigen Kaliumtantalat-Lösungen die Wasserstoffionenkonzentration gemessen worden. Wie durch Vorversuche festgestellt wurde, kamen als Testlösungen in Frage Gemische von Glykokollösungen (7,505 gr. Glykokoll plus 5,85 gr. Natriumchlorid auf 1000 ccm Wasser) und n/10 Natronlauge. Als Indikatoren wurden verwandt Alizaringelb und Tropäolin O. Es wurde gefunden:

für eine $\frac{n}{10}$ Kaliumtantalatlösung $P_H = 12{,}0—12{,}1$

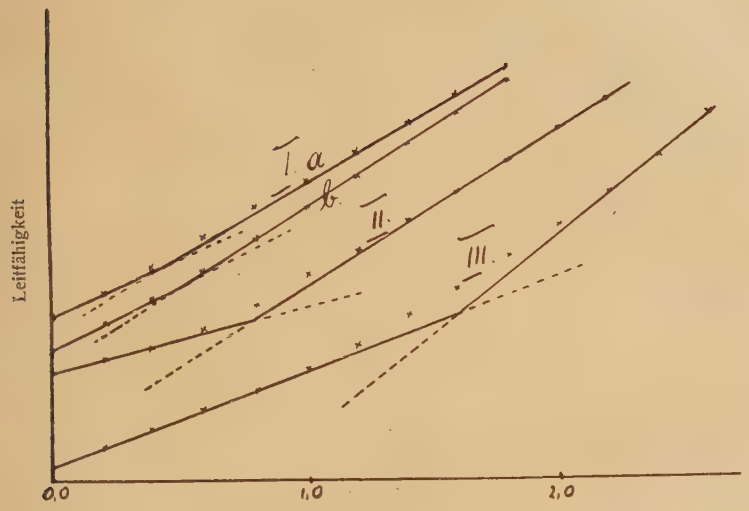
„ „ $\frac{n}{100}$ „ „ „ $P_H = 11{,}0—11{,}2$,

wo P_H den negativen Exponenten der Wasserstoffionenkonzentration bedeutet. Die n/10 Kaliumtantalat-Lösung hat also ungefähr die Wasserstoffionenkonzentration einer n/100 Kalilauge. Es sind also, wie diese Zahlen zeigen, rund 10% des Salzes hydrolytisch gespalten.

Von Interesse sind auch noch einige Versuche, die zeigen, wie Eigenschaften der Tantalatlösungen abhängen von ihrer Vorbehandlung. Wird zu einer etwa 0,4%igen Kaliumtantalat-Lösung, normale Kalilauge langsam hinzugefügt, und jedesmal die Änderung der Leitfähigkeit festgestellt, so ergibt sich eine beinahe gerade Linie, die nur

1) „Die Wasserstoffionenkonzentration“ von L. Michaelis. (Berlin 1914, bei Springer).

zu Beginn die Andeutung eines Knickes zeigt (Fig. 6. Kurven Ia. u. b.)



Anzahl cm n/1 Kalilauge.

Figur 6.

Wird aber die gleiche Lösung ganz kurze Zeit aufgekocht, und dann der Versuch bei eben derselben Temperatur (14,0°) wiederholt, so ergibt sich ein deutlicher Unterschied (Kurve II). Der Winkel ist größer und der Knickpunkt mehr nach rechts verschoben. Kurve III zeigt dasselbe in noch stärkerem Maße bei einer anderen 0,4%igen Tantalatlösung, bei der die Lösung des Salzes durch längeres Erwärmen beschleunigt wurde, bei einer etwas höheren Temperatur (16,5°). Äußerlich ist den Lösungen nichts anzusehen. Anscheinend erfolgt durch ein umso längeres Erwärmen eine umso stärkere Veränderung in der Lösung, die erst durch einen umso größeren Zusatz von Hydroxylionen wieder rückgängig gemacht wird.

Die Verhältnisse in den wässrigen Lösungen der Tantalate sind also so kompliziert, daß die gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden, bei denen es auf

die Kenntnis der einzelnen Teilchen, in die das Salz in der Lösung zerfällt, ankommt, nicht anwendbar sind.

Ob durch Zusatz gleichioniger Salze zu den Tantalatlösungen die Verhältnisse in diesen sich durch Zurückdrängung der Dissoziation und der Hydrolyse so vereinfachen lassen, daß wenigstens die Größenordnung des Tantalatmoleküls durch die erwähnten gewöhnlichen Methoden festgestellt werden kann, sei dahingestellt. Versuche in dieser Richtung sind nicht unternommen worden.

Organische Lösungsmittel für Tantalate sind unbekannt. Einige Versuche, ein Lösungsmittel zu finden, blieben erfolglos.

Leitfähigkeitstitrationen mit Salzsäure, um vielleicht durch eine stufenweise Absättigung des Tantalsäurekomplexes aus der resultierenden Kurve auf die Basizität des Tantalates schließen zu können, führten zu keinem Ergebnis. Die Leitfähigkeit nahm anfangs ab, ging durch ein flaches Minimum und stieg ungefähr bis zum Neutralpunkt mehr oder weniger schnell an. Zuletzt erfolgte durch die überschüssige Salzsäure ein rapides geradliniges Ansteigen der Kurven, die jedoch sonst höchst unregelmäßig verliefen. Irgend welche Schlüsse auf die Basizität der Tantalsäure lassen die Kurvenbilder nicht zu. Auf Zusatz der ersten Tropfen Salzsäure bereits fiel sofort ein Niederschlag aus. Sicherlich handelte es sich bei diesem auch um unlösliche saure Tantalate; denn die einzelnen gefundenen Daten änderten sich wesentlich, je nach dem wieviel Zeit zwischen der Messung der einzelnen Punkte verstrich. Schütteln beschleunigte die Leitfähigkeitsänderung. Die Temperatur war bei diesen Versuchen sorgfältig konstant gehalten worden. Es schien also die Lösung mit dem Fortschreiten der Titration mit dem anfangs ausgefallenen Niederschlag zu reagieren, was unmöglich gewesen wäre, wenn der Niederschlag nur aus reinem Tantalsäurehydrat bestanden hätte. Das Ausfallen saurer Tantalate kann auch der Grund dafür sein, daß bereits vor dem errechneten

Neutralpunkt die Leitfähigkeitskurve durch ihr plötzliches rapides Ansteigen auf freie Wasserstoffionen infolge überschüssiger Salzsäure schließen läßt.

Nach Ostwald können auch aus der Änderung der Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung Schlüsse auf die Basizität der dem untersuchten Salze zu Grunde liegenden Säure gezogen werden.

Die Messung bei 25° ergab folgendes Resultat:

Tabelle III.

v =	32	64	128	256	512	1024	λ 1024 − λ 32
$K_7Ta_5O_{16}$.	88,3	98,1	108,1	120,2	130,7	142,8	54,5
12 H_2O	90,7	—	—	—	—	151,7	61,0
$Na_7Ta_5O_{16}$. 11 H_2O	77,2	—	—	—	—	129,3	52,1

Es darf aus den gefundenen Werten wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß die Tantalsäure in diesen Salzen mindestens sechsbasisch ist, was der oben angeführten Formel, die eine siebenbasische Säure verlangt, recht nahe kommt. Ebenso scheint auch eine wesentlich höher-basische Säure den vorliegenden Tantalaten nicht zu Grunde zu liegen.

Eine annähernde Bestimmung des Molekulargewichtes des Kaliumtantalates gelang durch Diffusionsversuche. Es seien hier die Resultate der im Anhang folgenden ausführlichen Darstellung der Diffusion und ihrer Anwendbarkeit zu Molekulargewichtsbestimmungen, insbesondere zu der des Kaliumtantalates, vorweg genommen, da sie in ihrer Ausführlichkeit gebracht den Zusammenhang zerreißen würde. Wie dort gezeigt, darf unter gewissen Bedingungen bei Salzen wie den zur Diskussion stehenden Tantalaten mit großer Annäherung gesetzt werden:

$$D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2},$$

wo D den Diffusionskoeffizienten und M das Molekulargewicht bedeutet. Als Vergleichssalz kommt als das ge-

eignetste in Frage das bereits seit langem bekannte Natriumhexamolybdänsäureperjodat ($Na_5[J(MoO_4)_6]$), als ein Salz mit einem der oben aufgestellten Formulierung der Tantalate ähnlichem Molekulargewicht und vielleicht nicht ganz unähnlichem Aufbau (nach Werner). Der Diffusionskoeffizient des Kaliumtantalates wurde bei den in Frage kommenden Versuchsbedingungen gefunden zu 0,238 bezw. 0,244, der des Vergleichsalzes zu 0,295 bezw. 0,288. Das Molekulargewicht des letzteren beträgt ohne Kristallwasser 1201,9. Aus diesen Zahlen werden für das Molekulargewicht des Kaliumtantalates nach der oben angegebenen Beziehung folgende Werte erhalten:

1674, 1757, 1760 u. 1846.

Werden nicht die oben angegebenen aus den einzelnen Daten errechneten Mittelwerte in die Formel eingesetzt, sondern die extremsten Werte: 0,237 bezw. 0,248 für das Kaliumtantalat und 0,278 bezw. 0,306 für das Vergleichssalz, so ergeben sich die Zahlen:

1510 u. 2004.

Aus der oben angenommenen Formulierung des Kaliumtantalates errechnet sich das Molekulargewicht zu:

1434,7.

Die gefundenen Werte stimmen also nur der Größenordnung nach mit dem erwarteten überein. Nun deuten aber, wie im Anhang näher erläutert, einige andere Diffusionsversuche darauf hin, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen das Natriumhexamolybdänsäureperjodat als hoch komplexes Salz einer gewissen Zersetzung möglicherweise unterworfen ist. Dieses würde aber bedeuten, daß der Diffusionskoeffizient und damit das gesuchte Molekulargewicht etwas zu hoch gefunden ist, die gefundenen Werte also dem erwarteten näher kommen.

Die Änderung der Äquivalentleittähigkeit mit der Verdünnung, die für die den oben beschriebenen Tantalaten zu Grunde liegende Säure ein mindestens sechswertiges, aber auch kein wesentlich höherwertiges Anion verlangt,

spricht für die auf Grund der Analysenwerte sich ergebende Molekulargröße. Und in voller Übereinstimmung damit stehen die mit Hilfe der Diffusionsversuche gefundenen Resultate. Es darf also mit größter Wahrscheinlichkeit die alte Hexatantalatformel von Marignac ($4\,Me_2^I O : 3\,Ta_2O_5$) als unrichtig angesehen werden. Diese Arbeit ergibt vielmehr dem Verhältnis $Ta_2O_5 : Me_2^I O = 5 : 7$ gemäß für diese Tantalate die Formel:

$$Me_7^I Ta_5 O_{16},$$

die sich auf Grund der Wernerschen Koordimationstheorie, wie bereits oben angegeben, folgendermaßen schreiben läßt:

$$[Ta(Ta\,O_4)_4]\,Me_7^I.$$

E. Zusammenfassung.

1. Das Ausgangspräparat wird auf Reinheit geprüft und erweist sich als vollkommen frei von Verunreinigungen.

2. Es wird gezeigt, daß beim Ansäuern von Tantalatlösungen kein bestimmtes Tantalpentoxydhydrat ausfällt. Der amorphe, flockige Niederschlag zeigt vielmehr die typischen Eigenschaften eines Geles, z. B. die Hysteresiskurve.

3. Es werden die Darstellungsmethoden einer Reihe löslicher Alkalitantalate angegeben, von denen das Natriumtantalat I (Nadeln) und das Lithiumtantalat bis heute unbekannt waren, das Kaliumsalz und das andere Natriumsalz II (Sechsecke) bereits von Rose und Marignac nach ähnlichen Methoden erhalten und beschrieben sind.

4. Eine größere Anzahl von Analysen weist übereinstimmend bei allen Salzen auf das Verhältnis $Ta_2O_5 : Me_2^I O = 5 : 7$ hin im Gegensatz zu der von Marignac aufgestellten Formulierung, die das Verhältnis $Ta_2O_5 : Me_2^I O = 3 : 4$ verlangt. Demgemäß wird den Salzen die nach der Wernerschen Koordinationstheorie recht einfach zu schreibende Formel $Me_7^I Ta_5 O_{16}$ zugeschrieben.

5. Die gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmungen sind nicht anwendbar. Es wird die Hydrolyse einiger Kaliumtantalatlösungen gemessen. Durch Leitfähigkeitsmessungen wird gezeigt, daß gewisse Eigenschaften der Kaliumtantalatlösungen von der Vorbehandlung der Lösung abhängig sind.

6. Messungen der Leitfähigkeit beim Versetzen von Tantalatlösungen mit Salzsäure, um durch stufenweise Absättigung des Tantalatrestes aus der erhaltenen Kurve auf die Basizität der den Tantalaten zu Grunde liegenden Säure zu schließen, führen zu keinem Ergebnis. Die Änderung der Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung ergibt, daß die Tantalsäure in den beschriebenen Tantalaten mindestens sechsbasisch, aber auch nicht wesentlich höherbasisch ist, wie es die vermutete Formel verlangt.

7. Durch Diffusionsversuche gelingt eine zahlenmäßige Bestimmung des Molekulargewichtes des Kaliumtantalates, das unter Berücksichtigung der besonderen Umstände nicht unbefriedigend mit dem aus der vermuteten Formel berechneten Werte übereinstimmt.

Nach diesen Resultaten darf also die alte Hexatantalatformel von Marignac als ungenau angesehen werden. Die beschriebenen Salze sind vielmehr zu formulieren:

$$Me^{I}_{7}Ta_{5}O_{16}.$$

ANHANG.

Die Diffusion und ihre Anwendbarkeit zu Molekulargewichtsbestimmungen, insbesondere zu der des Kaliumtantalates.

Von dem Gedanken ausgehend, daß die Diffusionsgeschwindigkeit abhängig ist von der Größe der diffundierenden Teilchen, wurde die gesamte Literatur die Diffusion betreffend durchgesehen. Es ergab sich dabei, daß hier ein Gebiet vorliegt, das mehr als bisher dazu beitragen kann, uns über den Zustand gelöster Salze Aufklärung nach den verschiedesten Richtungen hin zu geben, wie z. B. über Molekulargröße und Beständigkeit der Salze im gelösten Zustande, über Hydratation usw.

Aus der kinetischen Theorie der Lösungen nicht dissoziierter Stoffe von Riecke [1]) ergibt sich daß $D\sqrt{M} = \text{konst.}$; wo D den Diffusionskoeffizienten und M das Molekulargewicht bedeutet. Hüfner [2]), Euler [3]), Thovert [4]) und Öholm [5]) haben das Gesetz an einem großen Versuchsmaterial geprüft und für Stoffe analoger oder ähnlicher Zusammensetzung bestätigen können. Smith [6]) hält dieses Gesetz für eine Annäherung, die jedoch der Wahrheit ziemlich nahe kommt und fügt eine nur geringfügige

1) Z. f. phys. Chem. 6, 564 (1890).
Nernst. Theoretische Chemie. 10. Aufl. S. 488.
2) Wied. Ann. 60, 134 (1897).
3) „ „ 63, 273 (1897).
4) C. R. 133, 1197 (1901).
„ 134, 594 (1902).
„ 135, 579 (1902).
Ann. Phys. (9) 2, 369 (1914).
5) Z. f. phys. Chem. 70, 378 (1910).
6) Journ. Amer. chem. Soc. 36, 847 (1914).

Korrektion ein, die sich aus der Art der Versuchsbedingungen ergibt.

Von Öholm[1]) ist nach der Formel $D\sqrt{M} = \text{konst.}$ das Molekulargewicht des Dextrins und von Herzog[2]) das einer Anzahl von Eiweisstoffen ermittelt worden. Die Werte von Herzog stimmen mit den aus den Gefrierpunktsmessungen gewonnenen Resultaten der Größenordnung befriedigend überein[3]).

Herzog[4]) hat noch eine andere Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Molekulargewicht entwickelt, doch ist die Formel nicht ohne weiteres auf die zur Diskussion stehenden Tantalate anwendbar. In der Formel kommt das spezifische Volumen der gelösten Substanz in festem Zustande vor. Die Größe ist aber von den kristallwasserfreien Tantalsalzen unbekannt.

Auch die Theorie von Nernst[5]) über die Diffusion von Elektrolyten ist nicht anwendbar, da weder über die Art noch die Zahl der Ionen etwas einwandfrei zahlenmäßiges ausgesagt werden kann, wie schon oben hervorgehoben worden ist.

Wird jedoch in Kaliumtantalatlösungen durch einen Zusatz von Kaliumhydroxyd die Dissoziation und die Hydrolyse weitgehend zurückgedrängt, so darf wenigstens für vergleichende Versuche die oben für Nichtelektrolyte angegebene Beziehung $D\sqrt{M} = \text{konst.}$ angewandt werden, da schon Öholm (loc. cit.) gefunden hat, daß dieses Gesetz auch für schwache Elektrolyte gilt, wie z. B. Essigsäure, Citronensäure, Wein- und Traubensäure, ohne daß er besondere Vorkehrungen getroffen hat, die Dissoziation

1) Z. f. phys. Chem. 70, 378 (1910).
2) Biochem. Zeitschr. 11, 172 (1908).
3) Nernst, Theor. Chem. 10. Aufl. S. 486 u. 488.
4) Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 1003 (1910).
Nernst, Theor. Chem. 10. Aufl. S. 311.
5) Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 613 (1888).
Nernst, Theor. Chem. 10. Aufl. S. 424.

zurückzudrängen. Auch Euler (loc. cit.) hat es z. B. für Ammoniaklösung bestätigt gefunden. Bei diesen schwachen Elektrolyten mit niedrigem Molekulargewicht hat auf die Diffusionsgröße bereits eine geringfügige Dissoziation infolge Verkleinerung der diffundierenden Teilchen und der durch die Dissoziation auftretenden elektrostatischen Kräfte (siehe Nernst loc. cit.) und ebenso eine etwaige Hydration einen großen Einfluß. Dieser fällt nicht so ins Gewicht bei den hochmolekularen Tantalatkomplexen. Auch wenn ein oder das andere Metallion abdissoziiert ist, so wird die Größe des Restes nur wenig verkleinert. Auch werden die etwa auftretenden elektrostatischen Kräfte die Eigengeschwindigkeit des großen Komplexes nicht in dem Maße beeinflussen können wie die kleineren Teilchen. Eine Hydratation würde auch nur von geringerer Wirkung sein und dann der durch die Dissoziation bewirkten Vergrößerung der Diffusionskonstanten entgegen wirken.

Da, wie oben erwähnt, die Konstante mit einiger Sicherheit nur für Stoffe analoger Zusammensetzung und Molekulargröße gilt, so wurde um die Molekulargröße der Tantalate festzustellen, das Natriumhexamolybdänsäureperjodat ($Na_5 J(Mo O_4)_6$) als ein Salz mit wahrscheinlich ähnlichem Molekulargewicht und vielleicht nicht ganz unähnlichem Aufbau (nach Werner) unter entsprechenden Bedingungen untersucht. Die Dissoziation wurde zurückgedrängt durch Zusatz von Natriumnitrat. Die übrigbleibende Dissoziation beider Salze wird sich gegenseitig zum größten Teil kompensieren.

Es darf daher zum mindesten mit großer Annäherung gesetzt werden:

$$D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2}.$$

Die Herstellung des Natriumhexamolybdänsäureperjodates erfolgte nach Bloomstrand[1]). Das Kaliumsalz wurde nicht gewählt, da es nicht gut definiert ist im Gegensatz zum Natriumsalz, das in wässriger Lösung

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1, 10 (1892).

beständig ist und umkristrallisiert werden kann. Das Molekulargewicht des kristallwasserfreien Salzes beträgt:

1201,9.

Der Gehalt einer Lösung an diesem Salze läßt sich in recht bequemer Weise feststellen. Wie gelegentlich beobachtet wurde, gibt diese beim Versetzen mit schwach salpetersaurer Merkuronitratlösung und kurzem Aufkochen einen gelben sich schnell absetzenden, flockigen, amorphen Niederschlag, der das Molybdän quantitativ enthält. Es scheint sich hierbei um einen Niederschlag von Quecksilberhexamolybdänsäureperjodat zu handeln. Dieser wird mittels Membranfilter abfiltriert, gut ausgewaschen und in einen gewogenen Porzellantiegel überführt. Durch Versetzen mit einigen Tropfen Ammoniak wird der Komplex zerstört, wobei sich der Niederschlag schwarz färbt. Nach dem Eindampfen zur Trockene wird der Tiegel im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 400° bis höchstens 450° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Der Tiegelinhalt besteht dann nur noch aus reinem Molybdänsäureanhydrid (MoO_3), das gewogen wird, und woraus sich der Gehalt der Lösung an dem ursprünglichem Komplexsalz ergibt. Alle anderen Stoffe, wie Quecksilber, Jod und Ammoniak verflüchtigen sich auch aus Verbindungen mit Molybdänsäure bereits unter 400°. Nach Treadwell [1]) ist ein Verlust durch Verflüchtigung des Molybdänsäuretrioxyds nicht zu befürchten, solange man die Temperatur von 450° nicht überschreitet.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten sind die verschiedensten Methoden beschrieben worden [2]).

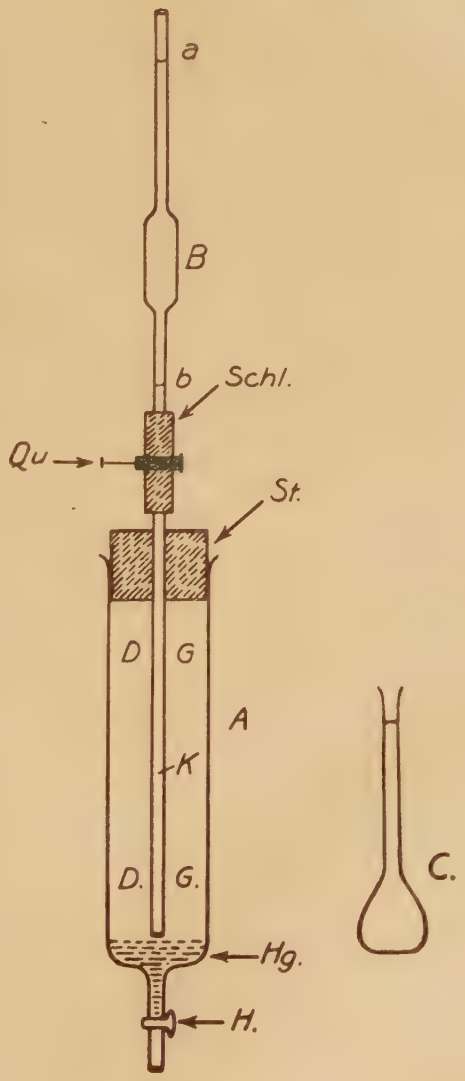
---

1) Treadwell. Analyt. Chem. Bd. II. 7. Aufl. S. 243.

2) Analytische Methoden.
Coleman, Phil. Mag. (5) 23,1 (1887).
Chabry, Journ. de Phys. (2) 7,114 (1888).
Wiedeburg, Wied. Ann. 41,675 (1890).
Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 10,51 (1892).
Öholm, „ „ „ „ 50,312 (1904).
Optische Methoden.
Wroblewski, Wied. Ann. 13,606 (1881).
Wiener, „ „ 49,105 (1893).
Thovert, C. R. 133,1197 (1901).

In dieser Arbeit erfogte die Ausführung der Diffusionsversuche in der von Öholm angegebenen Apparatur nach Anbringung einiger unwesentlichen Änderungen. Die Pipette wird nicht durch einen Glashahn, sondern durch ein Schraubquetschhahn geschlossen. Der eingeschliffene Glasstopfen ist durch einen Korkstopfen ersetzt worden.

Der Apparat besteht im ganzen aus folgenden Teilen: *A* ist eine weite gutzylindrische Glasröhre (Diffusionsgefäß [*D. G.*]), von ungefähr 3,5 cm. Querschnitt und 25 cm. Länge. Unten ist sie durch einen Kapillarhahn [*H.*] abgeschlossen. *B* ist eine Pipette mit zwei Marken *a* und *b*, meistens rd. 20—25 ccm. enthaltend. Sie ist verschlossen durch einen Schraubquetschhahn [*Qu*] und endet in eine Kapillare [*K*], die durch



Figur 7.

den Korkstopfen [*St.*] fest in ihrer Lage gehalten wird. Der Stopfen enthält eine zweite kleine Bohrung oder einen Einschnitt, damit die Luft beim Abzapfen und Auffüllen frei in das Gefäß ein- und ausströmen kann. Der untere Teil des Diffusionsgefäßes ist mit Quecksilber [*Hg.*] gefüllt, um eine gerade Bodenfläche zu erhalten. Die Kapillare der Pipette ist so eingestellt, daß sie nur den Bruchteil eines Millimeters von der Quecksilberoberfläche entfernt ist. *C* ist ein Maßkolben, der genau auf den Inhalt der Pipette geeicht ist. Der genaue Inhalt des Kölbchens braucht nicht bekannt zu sein, da es nur auf Verhältniszahlen ankommt. Wesentlich ist nur die Übereinstimmung des Pipetteninhaltes mit dem des Kölbchens.

Bei der Ausführung eines Diffusionsversuches wird zuerst dreimal der Pipetteninhalt (zwischen den beiden Marken) an Lösungsmittel in das Gefäß gebracht. Dann wird die mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Pipette so befestigt, daß die Ausflußkapillare sich eben über der Quecksilberoberfläche befindet. Die Befestigung hat sorgfältig zu geschehen, da die Stellung der Pipette während der Versuchsdauer unverändert bleiben muß. Nach längerem Stehen, sobald vollkommene Ruhe in der Flüssigkeit eingetreten ist, wird der Quetschhahn ein wenig geöffnet, sodaß sich die Lösung dem Lösungsmittel ohne jede Störung unterschichtet. Das Ausfließen von 20—25 ccm. Lösung nimmt etwa 40—50 Minuten in Anspruch. Sobald die untere Marke erreicht ist, wird der Hahn geschlossen und die Apparatur sich selbst überlassen. Zeitdauer eines Versuches in unserem Falle etwa 10—20 Tage.

Die Versuche wurden in einem abgedichteten Kellerraum des hiesigen Chemischen Institutes ausgeführt, in dem die Temperatur nur ganz langsam der Außentemperatur folgte. Abgesehen von der Zeit der heißen Sommertage, in denen die Temperatur in 14 Tagen um 3 Grad stieg, wodurch leider einige Versuche etwas beeinflußt

wurden, blieb die Temperatur des Raumes während der Versuche recht konstant.

Soll der Versuch abgebrochen werden, so läßt man zuerst langsam das Quecksilber abfließen, dann tropfenweise die Lösung in das Maßkölbchen, das genau viermal gefüllt wird. Die einzelnen Portionen, die vier aufeinander folgenden Schichten im Diffusionsgefäß entsprechen, werden getrennt untersucht. Die Zeitdauer des Abzapfens beträgt etwa 10—15 Minuten für jede Schicht, mit Ausnahme der letzten, bei der keine Strömungen mehr schaden können.

Als Versuchsdauer gilt die Zeit, ausgedrückt in Tagen, vom Öffnen des Pipettenhahnes bis zum Zeitpunkt, an dem etwa die Hälfte der zweiten Schicht ausgeflossen ist, wobei das Abzapfen der ersten drei Schichten hintereinander zu erfolgen hat. Die Höhe der Flüssigkeits-säule wird auf Millimeter genau gemessen.

Infolge der Schwierigkeiten der Rechnung ist es nicht angängig, jedesmal auf das von Fick[1]) aufgestellte Grundgesetz der Diffusion zurückzugehen. Dieses ist ein völliges Analogon zu dem von Fourier für die Leitung der Wärme aufgestelltem Gesetze. Es sagt aus, daß die treibende Kraft, die den gelösten Stoff von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration hinführt, und somit auch die Geschwindigkeit mit der der gelöste Stoff im Lösungsmittel wandert, dem Konzentrationsgefälle proportional ist. Im Sinne dieses Gesetzes ist die Salzmenge dS, die in der Zeit dz durch den Querschnitt q eines Diffusionszylinders wandert, wenn an der Stelle x desselben im ganzen Querschnitt die Konzentration c, an der Stelle $x + dx$ aber $c + dc$ beträgt,

$$dS = -Dq \frac{dc}{dx} dz;$$

D bedeutet eine dem gelösten Stoff eigentümliche Konstante, den sogen. „Diffusionskoeffizienten“[2]).

1) Pogg. Ann. 94, 59 (1855).

2) vergl. Nernst. Theor. Chem. 10. Aufl. S. 162.

Die Berechnung dieses Koeffizienten erfolgte nun auf Grund der von Stefan[1]) angegebenen und von Kawalki[2]) auf die auch von uns angewandten Versuchsbedingungen umgerechneten Tabelle, die ihrerseits auf das Ficksche Gesetz zurückgeht. Für diese Arbeit mußte die Tabelle von Kawalki, da sie nicht für alle Versuche ausreichte, noch nach den Zahlen von Stefan vervollständigt werden. (Siehe Tabelle IV Seite 43.)

Die Tabelle gibt den Gehalt der einzelnen Schichten, die von unten gezählt werden, an gelösten Stoff in Teilen von 10000 an. Demnach werden die für die vier Schichten gefundenen Analysenresultate so umgerechnet, daß ihre Summe 10000 ergibt. Die Größe des Ausdrucks $x = \frac{h^2}{4\,Dt}$ wird der Tabelle entnommen, woraus sich dann leicht nach Einsetzen der Werte für t, der Zeit, ausgedrückt in Tagen, und h, der Höhe jeder einzelnen Schicht in Zentimeter, die Diffusionskonstante errechnen läßt.

Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß das Ficksche Gesetz nur annähernde Gültigkeit insofern beanspruchen darf, als der Diffusionskoeffizient bei höheren Anfangskonzentrationen sich mehr oder minder ändert. Ebenso ist es übrigens auch bei dem Fourierschen Gesetze der Wärmeleitung. Bei hoher Verdünnung jedoch ist die Diffusionsfähigkeit von der Konzentration in weiten Grenzen unabhängig[3]).

1) Ber. d. Kais. Akad. z. Wien. Math. Naturw. Klasse Bd. 79. II. Abt. S. 161 (1879).

2) Wied. Ann. 52, 166 (1894).

3) Vergl.: v. Wroblewski, Wied. Ann. 13,606 (1881).
Scheffer, Ber. 16,1903 (1883).
„ , Zeitschr. f. phys. Chem. 2,390 (1888).
Chabry, Journ. de Phys. (2) 7,114 (1888).
Wiedeburg, Wied. Ann. 41,675 (1890).
Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 10,51 (1892).
Marini, Rend. Linc. (5) 4,[2]185 (1895).
Kawalki, Wied. Ann. 59,637 (1896).
Öholm, Zeitschr. f. phys. Chem. 50,309 (1904).
„ , „ „ „ „ 70,378 (1910).
Thovert, Ann. phys. (9) 2,369 (1914).

Tabelle IV.

$x = \frac{h^2}{4\,Dt}$	I	II	III	IV
0,0400	2587	2535	2466	2414
0,0484	2666	2568	2431	2330
0,0576	2778	2617	2384	2221
0,0676	2914	2671	2329	2085
0,0784	3068	2735	2265	1935
0,0900	3233	2799	2194	1772
0,1024	3404	2866	2121	1607
0,1156	3576	2934	2048	1440
0,1296	3751	2994	1972	1284
0,1444	3921	3049	1896	1135
0,1600	4088	3097	1816	996
0,1936	4411	3172	1660	755
0,2304	4716	3217	1504	563
0,2704	5001	3236	1350	412
0,3136	5267	3230	1203	300
0,3600	5516	3201	1036	214
0,4096	5746	3166	935	156
0,4624	5960	3114	817	108
0,5184	6157	3054	710	76
0,5776	6341	2990	616	52
0,6400	6510	2920	533	36
0,7056	6666	2849	459	24
0,7744	6811	2776	394	17
0,8464	6945	2706	338	11
0,9216	7069	2635	289	8
1,0000	7184	2566	246	4
1,0816	7291	2496	210	3
1,1664	7390	2429	179	2
1,2544	7483	2364	151	1
1,3456	7569	2302	128	1
1,4400	7650	2241	108	—
1,6384	7797	2129	78	—
1,8496	7926	2020	54	—
2,0736	8039	1920	38	—
2,3104	8144	1829	26	—
2,5600	8237	1745	18	—
2,8224	8320	1666	12	—

Daher muß bei der Ausführung der Versuche mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden. Als Ausgangslösung diente fast immer eine n/20 Lösung des betreffenden Salzes. Hierdurch ergibt sich eine gewisse Unsicherheit der Analysenresultate, die sich besonders bei den aus dem Gehalt der vierten Schicht berechneten Werten bemerkbar macht. Die Salzmenge ist in dieser meistens so gering gewesen, daß sich eine genaue Analyse nich ermöglichen ließ. Auch den Werten aus der zweiten Schicht ist in einer Reihe von Fällen nur wenig Wert beizulegen. Der Salzgehalt dieser Schicht durchläuft mit der Zeit ein ziemlich flaches Maximum, wie es aus der Tabelle hervorgeht. Geringe Fehler, die gerade bei dieser Schicht noch durch geringe Strömungen beim Unterschichten der Lösung zu Beginn des Versuches vergrößert werden können, wirken sich dann im Gebiet des Maximums ganz unverhältnismäßig stark aus. Von einigen älteren Autoren z. B. Scheffer ist die zweite Schicht aus diesem Grunde für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten prinzipiell beiseite gelassen worden.

In der folgenden Zusammenstellung der Versuchsergebnisse stehen in der ersten Spalte die gefundene Menge Tantalpentoxyd bezw. Molybdänsäureanhydrid, in der zweiten die auf 10000 umgerechneten Analysenwerte, in der dritten die dazugehörigen x-Werte aus der Tabelle, in der nächsten Spalte die daraus berechneten Diffusionskoeffiizienten und dann diese auf 10^0 umgerechnet. In der letzten Spalte sind die Mittelwerte für den Diffusionskoeffizienten bei 10^0 angegeben, wie sie sich aus den jeweils sichersten Werten der einzelnen Versuche ergeben. Die Ergebnisse der zweiten und letzten Schicht sind meistens unberücksichtigt geblieben, da diese Zahlen am stärksten mit Versuchsfehlern behaftet sind, wie oben schon näher erläutert.

Der Temperaturkoeffizient berechnet sich theoretisch in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu 0,026 für Neutralsalze [1]).

1) Nernst, Theor. Chem. 10. Aufl. S. 429.

Tabelle V.

1) $\frac{n}{5}$ Kaliumtantalat in $\frac{n}{10}$ Kalilauge.

t = 10,95. h = 3,14. Temp. = 4°.

I.	0,5751 gr	6823	0,7808	0,289	0,334	
II.	0,2258 „	2679	0,8797	0,256	0,296	0,34
III.	0,0420 „	470	0,6959	0,331	0,383	
IV.		[98]	—	—	—	

2) $\frac{n}{20}$ Kaliumtantalat in $\frac{n}{10}$ Kalilauge.

t = 13,0. h = 3,14. Temp. = 4°.

I.	0,1226 gr	7076	0,9261	0,205	0,237	
II.	0,0457 „	2637	0,9185	0,206	0,238	0,238
III.	0,0050 „	289	0,9216	0,207	0,239	
IV.	—	—	—	—	—	

3) $\frac{n}{20}$ Kaliumtantalat in $\frac{n}{10}$ Kalilauge.

t = 10,93. h = 3,125. Temp. = 11—12°.

I.	0,1199 gr	7031	0,8986	0,249	0,243	
II.	0,0457 „	2679	0,8750	0,255	0,248	0,244
III.	0,0050 „	293	0,9001	0,248	0,242	
IV.	—	—	—	—	—	

4) $\frac{n}{20}$ Na...perjodat[1]) in $\frac{n}{10}$ Natriumnitratlösung.

t = 12,1. h = 3,14. Temp. = 4°.

I.	0,1535 gr	6795	0,7676	0,265	0,306	
II.	0,0611 „	2705	0,8463	0,241	0,279	0,295
III.	0,0087 „	385	0,7860	0,259	0,299	
IV.	[0,0026] „	[115]	[0,4546]	[0,448]	—	

5) $\frac{n}{20}$ Na...perjodat in $\frac{n}{10}$ Natriumnitratlösung plus $\frac{n}{10}$ Salpetersäure.

1) Der Abkürzung halber sei so in der Tabelle das Natriumhexamolybdänsäureperjodat bezeichnet.

t = 13,79. h = 3,15. Temp. = 9—11°.

I.	0,1557 gr	6477	0,6287	0,286	0,286	
II.	0.0700 „	2912	0,6474	0,278	0,278	0,288
III.	0,0137 „	570	0,6122	0,294	0,294	
IV.	0,0010 „	43	0,6127	0,294	0,294	

6) $\frac{n}{20}$ Kaliumtantalat in $\frac{n}{1}$ Kalilauge.

t = 8,96. h = 2,48. Temp. = 4°.

I.	0,1493 gr	7009	0,8852	0,194	0,224	
II.	0,0566 „	2657	0,8983	0,193	0,223	0,223
III.	0,0066 „	310	0,8894	0,191	0,221	
IV.	[0,0005] „	[23]	—	—	—	

7) $\frac{n}{20}$ Kaliumtantalat in $\frac{n}{10}$ Kaliumnitratlösung.

t = 13,78. h = 2,20. Temp. = 9—11°.

I.	0,0815 gr	5555	0,3684	0,238	0,238	
II.	0,0490 „	3339!	—	—	—	0,237
III.	0,0152 „	1036	0,3705	0,237	0,237	
IV.	[0,0010] „	[68]	—	—	—	

8) $\frac{n}{20}$ Kaliumtantalat in Wasser.

t = 8,96. h = 2,20. Temp. = 4°.

I.	0,1011 gr	5567	0,3710	0,364	0,421	
II.	0,0603 „	3321!	—	—	—	0,432
III.	0,0197 „	1085	0,3527	0,383	0,443	
IV.	[0,0005] „	[27]	—	—	—	

9) $\frac{n}{20}$ Kaliumtantalat in Wasser.

t = 13,79. h = 3,32. Temp. = 9—11°.

a. Diffusion der tantalhaltigen Bestandteile.

I.	0,2304 gr	5991	0,4712	0,424	0,424	
II.	0,1239 „	3222!	—	—	—	0,418
III.	0,0297 „	777	0,4854	0,412	0,412	
IV.	[0,0005] „	[13]	—	—	—	

b. Diffusion der kaliumhaltigen Bestandteile.

I.	0,1137 gr	5062	0,2803	0,713	0,713	
II.	0,0701 „	3121	0,1708	1,170	1,170	0,8
III.	0,0276 „	1228	0,3063	0,652	0,652	
IV.	0,0132 „	588	0,2308	0,866	0,866	

10) $\frac{n}{20}$ Na...perjodat in $\frac{n}{2}$ Natriumnitratlösung.

t = 20,73. h = 3,20. Temp. = 12—15°.

I.	0,1328 gr	5560	0,3708	0,333	0,307	
II.	0,0748 „	3132!	—	—	—	0,299
III.	0,0283 „	1185	0,4004	0,316	0,291	
IV.	[0,0029] „	[121]	[0,4459]	[0,277]	—	

11) $\frac{n}{20}$ Na...perjodat in $\frac{n}{1}$ Natriumnitratlösung.

t = 20,0. h = 3,12. Temp. = 11—12°.

I.	0,1233 gr	5266	0,3136	0,388	0,368	
II.	0,0724 „	3094!	—	—	—	
III.	0,0294 „	1256	0,2980	0,408	0,387	0,388
IV.	0,0090 „	384	0,2812	0,433	0,410	

12) $\frac{n}{20}$ Na...perjodat in Wasser.

t = 29,78. h = 2,50. Temp. = 12—15°.

I.	0,0799 gr	3288	0,0940	0,558	0,514	
II.	0,0719 „	2959	0,1214	0,432	0,398	0,459
III.	0,0496 „	2041	0,1169	0,449	0,414	
IV.	0,0416 „	1712	0,0945	0,555	0,512	

13) $\frac{n}{20}$ Na...perjodat in $\frac{n}{10}$ Kaliumnitratlösung.

t = 18,9. h = 3,12. Temp. = 12—14°.

I.	0,1534 gr	5649	0,3887	0,332	0,306	
II.	0,0796 „	2932!	—	—	—	0,345
III.	0,0314 „	1156	0,3292	0,404	0,372	
IV.	0,0071 „	262	0,3341	0,386	0,356	

Aus den Ergebnissen der Tabelle V ergibt sich, daß die Diffusionsmethode reproduzierbare Werte liefert. Man vergleiche z. B. die Versuche 2 (0,238) und 3 (0,244), 8 (0,432) und 9a (418).

Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Anfangskonzentration zeigt sich bei der Betrachtung des Versuches 1 im Vergleich zu den unter 2 und 3 angeführten. Die Diffusion einer n/5 Kaliumtantalatlösung in n/10 Kalilauge ergab 0,34, während für die einer n/20 Kaliumtantalatlösung unter den gleichen Bedingungen 0,238 bzw. 0,244 gefunden wurde. Mit der Verdünnung noch weiter herunter zu gehen ist untunlich, da sonst die zu analysierenden Substanzmengen zu winzig werden. Auch ergibt sich aus der Literatur, daß bei der Anwendung von n/20 Lösungen die Diffusion bereits weitgehend dem Fickschen Gesetze folgt.

Das Natriumhexamolybdänsäureperjodat als Vergleichssalz wurde in einer n/10 Natriumnitratlösung untersucht. Zu einem Versuch wurde Salpetersäure hinzugesetzt, da bekannt ist, daß die Beständigkeit dieser Heteropolyverbindungen in saurer Lösung besonders groß ist. Der Versuch zeigte eine geringe Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten, die aber so gering ist, daß sie ebenso gut auf Versuchsfehler, wie auf die Einwirkung der Salpetersäure zurückgeführt werden kann. (Vergl. Versuch 4 (0,295) und 5 (0,288)). Es wurde, wie oben bereits erwähnt, angenommen, daß durch diese gleichionigen Zusätze die Verhältnisse in beiden Lösungen derartig würden, daß sich das Gesetz $D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2}$ auf die erhaltenen Resultate anwenden läßt.

Der Diffusionskoeffizient des Kaliumtantalates bei 10^0 wurde in n/10 Kalilauge gefunden zu 0,238 bezw. 0,244 (Versuch 2 u. 3), der des Vergleichsalzes bei 10^0 in n/10 Natriumnitratlösung zu 0,295 bezw. 0,288 (Versuch 4 u. 5).

Das Molekulargewicht des wasserfreien Natriumhexamolybdänsäureperjodats beträgt 1201,9.

Setzt man dieses und die gefundenen Werte in die angegebene Formel ein, so erhält man für das Molekulargewicht des wasserfreien Kaliumtantalats folgende Zahlen:

1674, 1757, 1760 u. 1846.

Nimmt man nicht die angegebenen Mittelwerte der Versuche 2, 3, 4 u. 5, sondern die extremsten Werte 0,237 bezw. 0,248 für das Kaliumtantalat und 0,278 bezw. 0,306 für das Vergleichssalz, so ergeben sich die Werte:

1510 u. 2004.

Aus der zur Diskussion stehenden Formulierung des Kaliumtantalates berechnet sich das Molekulargewicht des wasserfreien Salzes zu:

1434,7.

Die gefundenen Werte stimmen also in der Größenordnung nicht ganz unbefriedigend mit dem vermuteten Molekulargewicht überein.

Sicherlich werden die kleinen Abweichungen von dem genauen Wert dadurch zu erklären sein, daß die Formel $D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2}$ für die angewandten Bedingungen nicht in ihrer ganzen Strenge gilt.

Es wurde daher in weiteren Versuchen der Einfluß des Lösungsmittels untersucht.

n/1 Kalilauge als Lösungsmittel für das Kaliumtantalat blieb nur von geringem Einfluß (Versuch 6). Der Diffusionskoeffizient, 0,223, ist etwas kleiner als für n/10 Kalilauge als Lösungsmittel. Vielleicht ist außer einer noch weitergehenden Zurückdrängung der Dissoziation die etwas höhere Viskosität der Lösung von Einfluß.

Daß die Dissoziation durch einen Zusatz von n/10 Kaliumionen für die Diffusion weitgehend zurückgedrängt ist, zeigt Versuch 7. Als Lösungsmittel diente eine n/10 Kaliumnitratlösung. Der Diffusionskoeffizient, 0,237, ist genau gleich den bei den Versuchen 2 u. 3, bei denen das Lösungsmittel n/10 Kalilauge war. Die Dissoziation

muß soweit zurückgedrängt sein, daß die Konzentration des Tantalations so klein ist, daß keine nennenswerte Menge Hydroxylionen infolge Hydrolyse mehr auftritt; denn sonst müßten diese und auch die Kaliumionen, da ja keine freien elektrischen Ladungen auftreten können die langsam wandernden größeren Komplexe nach sich zerren, deren Wanderungsgeschwindigkeit erhöhen, d. h. auch den Diffusionskoeffizienten vergrößern. Dieses ist aber nicht der Fall.

Ganz anders ist es bei der Diffusion in reinem Wasser (vergl. Versuch 8 u. 9). Die Wanderungsgeschwindigkeit des Tantalkomplexes ist eine wesentlich höhere. Der Diffusionskoeffizient beträgt 0,432 bezw. 0,418.

Bei Versuch 9 wurde außer dem Gehalt an Tantalpentoxyd auch der Alkaligehalt der einzelnen Schichten festgestellt. Dabei ergab sich, daß die höheren Schichten im Verhältnis zum Tantal viel mehr Kalium enthielten als die unteren. Die kaliumhaltigen Bestandteile (ein vorsichtiger Ausdruck; denn es ist nicht gesagt, daß das gesamte Kalium nur als Kaliumion wandert; ein Teil wird auch an dem Tantalkomplex gebunden bleiben) diffundieren also viel schneller. Für den Diffusionskoeffizienten werden ziemlich stark differierende Werte erhalten, doch ist der Unterschied zu den aus dem Tantalgehalt der einzelnen Schichten berechneten Werten für die Diffusionsgeschwindigkeit offensichtlich, 0,8 zu 0,418. Die unteren Schichten enthalten also im Verhältnis mehr Tantal und weniger Alkali als die ursprüngliche Lösung.

Das in den oberen Schichten vorwiegende Kalium kann in der Hauptsache dorthin nur gelangt sein als Kaliumion mit Hilfe der ebenfalls schnell wandernden negativen Hydroxylionen, die infolge Hydrolyse entstanden sind. Durch das Fortwandern der Kalium- und der Hydroxylionen aus den unteren Schichten muß dort die Dissoziation und Bildung freier undissoziierter Tantalsäure

oder irgend eines sauren Tantalates immer weiter gehen, sodaß also im wesentlichen freie Tantalsäure oder saure Tantalate diffundieren. Zu beachten ist bei diesen Überlegungen jedoch immer, daß der Diffusionskoeffizient auch der tantalhaltigen Bestandteile ein verhältnismäßig großer ist. Es müssen also immer noch Faktoren vorhanden sein, die die Diffusion im Gegensatz zu der bei zurückgedrängter Dissoziation beschleunigen

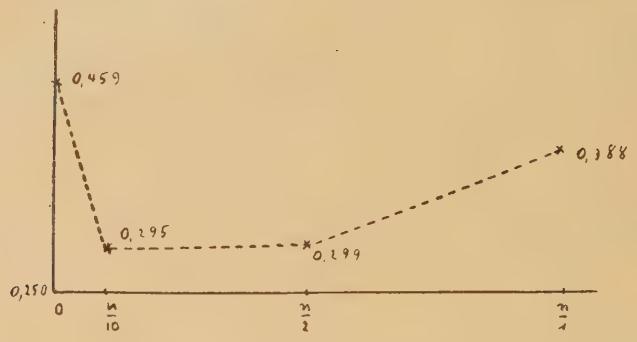
Es sei in dieser Arbeit diesen Fragen nicht näher nachgegangen. Hinzuweisen ist aber auf die wertvollen Anregungen aus den Ergebnissen der Diffusionsversuche für die Untersuchung gelöster Stoffe.

Bei der Untersuchung der Einwirkung des Natriumnitrat-Zusatzes auf die Diffusion des Natriumhexamolybdänsäureperjodats ergaben sich höchst überraschende Tatsachen. Zu erwarten war ein kleinerer, höchstens ebenso großer Koeffizient für die Diffusion in konzentrierteren Natriumnitratlösungen als für die in n/10 Lösung. Das Gegenteil war aber der Fall.

Bei der Diffusion einer n/20 Lösung dieses Salzes in einer n/1 Natriumnitratlösung wurde der Diffusionskoeffizient gefunden zu 0,388 (Versuch 11). Hierfür gibt es nur eine Erklärung; das Salz ist zum Teil in kleinere Bestandteile zerfallen. Eine Dissoziation kommt bei dem großen Überschuß an Natriumionen nicht mehr wesentlich in Frage. Der Zerfall wäre auch eine Erklärung für das erst nach langem Schütteln erfolgte Auflösen des Salzes in der n/1 Natriumnitratlösung, während sonst die Auflösung spielend erfolgte.

Auch bei der Auflösung in n/2 Natriumnitratlösung (Versuch 10) wurde ein Diffusionskoeffizient, 0,299, gefunden, der etwas höher ist als bei den Versuchen, bei denen n/10 Natriumnitratlösung als Lösungsmittel diente, 0,295 bezw. 0,288 (Versuch 4 u. 5). Auch hier muß ein Teil des Salzes in kleinere Bestandteile zerfallen sein.

Ein Versuch in Wasser (Versuch 12) ergab für den Diffusionskoeffizienten wieder einen ziemlich hohen Wert, nämlich 0,459.



Figur 8.

In vorstehender Figur (Fig. 8.) sind die für das Natriumhexamolybdänsäureperjodat in den verschiedenen Natriumnitratlösungen und in reinem Wasser gefundenen Diffusionskoeffizienten in ein Koordinatensystem eingetragen worden. Auf die Ordinate ist die Größe des Diffusionskoeffizienten aufgetragen, auf die Abzisse die Normalität der bei den einzelnen Versuchen angewandten Natriumnitratlösungen.

In reinem Wasser ist die Diffusionsgeschwindigkeit hoch. Mit Zunahme der Natriumnitratkonzentration wird sie zuerst stark verringert, um dann wieder anzusteigen. Die Kurve durchläuft also ein Minimum. Es sind also zwei Ursachen vorhanden, die auf die Diffusion beschleunigend wirken, einmal in der rein wässrigen wahrscheinlich die Dissoziation, dann in der n/1 und auch in der n/2 Natriumnitratlösung vermutlich ein Zerfall des Komplexes.

Liegt nun nicht die Annahme nahe, daß auch in der n/10 Natriumnitratlösung noch ein kleiner Teil des Komplexsalzes zerfallen ist? Dann ist aber der Diffusionskoeffizient etwas zu hoch, um in die oben erwähnte

Formel $D_1\sqrt{M_1} = D_2\sqrt{M_2}$ eingesetzt zu werden, da die Bedingungen, bei denen die Diffusion erfolgte, mit denen bei den Versuchen mit Kaliumtantalat nicht mehr vergleichbar sind; denn bei diesen nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit unter entsprechenden Bedingungen ab. (Siehe Versuche 2 (0,238) bezw. 3 (0,244) und 6 (0,223).) Die oben errechneten Werte für das Molekulargewicht des Kaliumtantalates sind also unter diesem Gesichtspunkte betrachtet etwas zu hoch.

Andererseits zeigt aber der nur geringe Unterschied der beiden Diffusionskoeffizienten der Versuche in der n/10 und in der n/2 Natriumnitratlösung (0,295 bezw. 0,299), daß der Einfluß des durch das Natriumnitrat verursachten Zerfalls des Komplexes auf die Diffusion in der n/10 Lösung von keinem allzu großen Einfluß mehr ist, der Fehler in der Molekulargewichtsbestimmung aus diesem Grunde nicht sehr hoch sein kann.

Es ist im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet worden, die Gründe für die Beschleunigung der Diffusion in den Versuchen 10—12 näher zu untersuchen.

Dasselbe gilt auch für einen letzten Diffusionsversuch (13) mit n/20 Natriumhexamolybdänsäureperjodat in n/10 Kaliumnitratlösung, bei dem der Diffusionskoeffizient auch ziemlich hoch zu 0,345 gefunden wurde.

Die Diffusionsmethode erlaubt also unter geeigneten Bedingungen die Größenordnung von Molekulargewichten komplexer Verbindungen festzustellen, auch von Verbindungen, deren Molekulargewicht auf andere Weise nur schwierig oder vielleicht garnicht bestimmt werden kann. Diese Versuche sollen fortgesetzt werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im „Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratorium“ der Georg-August-Universität zu Göttingen in der Zeit von Ostern 1923 bis Ende Sommersemester 1924 auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. G. Jander ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Dr. G. Jander für die stete Unterstützung meiner Arbeit auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Schulz, evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit, wurde geboren am 29. August 1898 als ältester Sohn des Postmeisters Hermann Schulz in Großwusterwitz (Bez. Magdeburg). 1904 bis 1908 besuchte ich die Dorfschule meines Heimatortes, dann das von Saldernsche Realgymnasium in Brandenburg a. d. Havel, wo ich im Februar 1917 das Reifezeugnis bekam.

Ich war nicht felddienstfähig und begann daher Ostern 1917 in Berlin Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren. Bereits nach einem Semester unterbrach ich mein Studium und war als Laboratoriumsarbeiter von Herbst 1917 bis Herbst 1918 auf der Staatlichen Pulverfabrik Plaue (Havel) tätig. Ich setzte darauf mein Studium in Berlin fort, wo ich dann begann, hauptsächlich Chemie zu studieren. Die Zeitverhältnisse jedoch verursachten wiederholte Unterbrechungen meines Studiums.

Ab Ostern 1919 studierte ich in Göttingen, wo ich im Dezember 1920 das anorganische, ein Jahr später (Dezember 1921) das organische Verbandsexamen bestand.

Meine damaligen Mittel erlaubten mir nicht die Fortsetzung meines Studiums. Ich nahm daher eine Stelle als Betriebschemiker auf dem Kaliwerke „Prinz Adalbert (Einigkeit II)“ Oldau bei Celle an. Herbst 1922 verlor ich jedoch diese Stellung wieder und bemühte mich vergeblich von neuem Anstellung zu finden.

Ostern 1923 nahm ich mein Studium in Göttingen wieder auf und begann mit vorliegender Arbeit.

Ich besuchte die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

in Berlin: Carathéodory, Eberstadt, Erdmann, Fischer, Graebner, Haberlandt, Heider, Kolkwitz, Pschorr, Riehl, Rothe, Rubens, Schmidt, Schur, Stock.

in Göttingen: Bitter, Burgeff, Coehn, Frank, Kötz, Mügge, Pohl, Remy, Sielisch, Tammann, Wedekind, Windaus, Zsigmondy.

Meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Dank verpflichtet.